

REC'D 20 OCT 1999

WIPO

PCT

PCT/JP 99/04903

日 本 国 特 許 庁

09.09.99

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年11月11日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第320909号

出 願 人

Applicant(s):

ローム株式会社

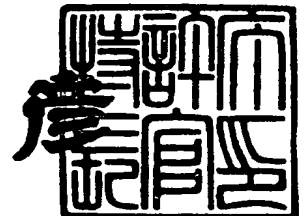
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3069542

【書類名】 特許願

【整理番号】 98-00482

【提出日】 平成10年11月11日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00  
H01S 3/18

【発明の名称】 半導体発光素子およびその製法

【請求項の数】 3

【発明者】  
【住所又は居所】 京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内  
【氏名】 田辺 哲弘

【発明者】  
【住所又は居所】 京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内  
【氏名】 中原 健

【特許出願人】  
【識別番号】 000116024  
【氏名又は名称】 ローム株式会社  
【代表者】 佐藤 研一郎

【代理人】  
【識別番号】 100098464  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 河村 洸  
【電話番号】 06-303-1910

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 042974  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1

特平 10-3209

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9506043

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体発光素子およびその製法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 サファイア基板と、該サファイア基板上に設けられる $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなるバッファ層と、該バッファ層上に設けられるZnO系化合物半導体からなり、少なくともn形層とp形層とを含み発光層を形成する発光層形成部とを有する半導体発光素子。

【請求項2】 前記発光層形成部が、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 \leq x < 1$ ) からなる活性層を $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  ( $0 \leq y < 1$ ) からなるn形とp形のクラッド層で挟持したダブルヘテロ接合構造を有する請求項1記載の半導体発光素子。

【請求項3】 サファイア基板上に低温で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を堆積し、ついで該サファイア基板を結晶成長し得る温度に上昇してからZnO系化合物半導体からなり、第1導電形層および第2導電形層を含み発光層を形成する発光層形成部を成長することを特徴とする半導体発光素子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はZnO系化合物半導体を用いた半導体発光素子およびその製法に関する。さらに詳しくは、結晶性の優れたZnO系化合物半導体を成長させることにより発光効率などの発光特性の優れた青色系の半導体発光素子およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フルカラーディスプレイや、信号灯などの光源に用いられる青色系（紫外から黄色の波長領域を意味する、以下同じ）の発光ダイオード（以下、LEDという）や、室温で連続発振する次世代の高精細DVD光源用などの青色レーザ（以下、LDという）は、最近サファイア基板上にGaN系化合物半導体を積層することにより得られるようになり脚光を浴びている。

【0003】

一方、本発明者らはZnO系化合物半導体のナローバンドギャップ化に成功し、特願平10-257167号によりZnO系化合物半導体を用いた青色系のLEDおよびLDを開示している。

【0004】

しかし、ZnO系化合物半導体は、GaN系化合物半導体と異なり、縦方向の成長はスムーズに行われるが、横方向の成長は殆ど成長しない。そのため、図3(a)に結晶成長の状態が模式的に示されるように、基板21上に最初の結晶成長を始める核が存在するところは、ドンドン成長して結晶層22が形成され、結晶性が非常に良好な層Aが形成されるが、基板21の表面に核が存在しないところBでは、成長が遅れ、結晶粒界が形成されて結晶性が非常に悪くなる。この状態をX線回折により調べると、図3(b)に示されるように、基板21の回転角 $\omega$ に対して、結晶粒界の存在する部分Bは裾の広がったスペクトラムになる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前述のように、ZnO系化合物半導体は、格子整合のみならず結晶粒界が生じやすいという点で、GaN系化合物半導体にもまして、良好な結晶性を得ることが困難であるという問題がある。

【0006】

本発明はこのよな問題を解決するためになされたもので、ZnO系の化合物半導体を結晶性の良い半導体層として成長し、ZnO系化合物半導体を用いた半導体発光素子の発光特性を向上させ、かつその半導体発光素子を得るための製法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ZnO系化合物半導体を結晶性よく成長させるため、鋭意検討を重ねた結果、前述のように結晶粒界の生じる部分は、基板上に初期核が存在せず、基板表面での結晶成長が遅れ、横からの成長もなくその上の結晶成長がスムーズに進まないことに原因があることを見出した。そして、さらに検討を重ねた結果、サファイア基板上に $Al_2O_3$ 膜を介在させることにより、その上に成長

するZnO系化合物半導体が結晶性よく成長することを見出した。

#### 【0008】

本発明による半導体発光素子は、サファイア基板と、該サファイア基板上に設けられる $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜からなるバッファ層と、該バッファ層上に設けられるZnO系化合物半導体からなり、少なくともn形層とp形層とを含み発光層を形成する発光層形成部とを有している。

#### 【0009】

ここにZnO系化合物半導体とは、Znを含む酸化物、具体的例としてはZnOの他IIA族とZnまたはIIB族とZnまたはIIA族およびIIB族とZnのそれぞれの酸化物であることを意味する。

#### 【0010】

この構造にすることにより、サファイア基板の表面の鏡面に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜が設けられているので、ZnO系化合物半導体を成長する際に、その表面全面に結晶を成長させる初期の結晶核が生成される。すなわち、サファイア基板の鏡面では、研磨されている関係から初期の結晶核が形成されない部分が生じ、結晶核のない部分では横方向からの成長もないため、前述のように部分的に縦方向の成長が進みにくい結晶粒界が生じることがある。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を予め成膜することにより、サファイア基板と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とは、同質の材料であるためしっかりと成膜し、その表面は分子が堆積した状態であるため、ZnO系化合物半導体を成長させる際に、その表面の全面に満遍なく初期の結晶核が生成され、その初期の結晶核をシードとしてZnO系化合物の結晶が成長する。その結果、結晶粒界が生成することなく、均質なZnO系化合物半導体の結晶層を成長することができる。

#### 【0011】

前記発光層形成部が、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 \leq x < 1$ ) からなる活性層を $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  ( $0 \leq y < 1$ ) からなるn形とp形のクラッド層で挟持したダブルヘテロ接合構造を有することにより、青色系の波長に適したバンドギャップエネルギーの活性層をそれよりバンドギャップエネルギーの大きい材料により挟持されるZnO系化合物半導体を用いたダブルヘテロ接合構造を有する高輝度のLED

DやLDが得られる。

【0012】

前記活性層がxの異なる値の層が交互に積層されて多重量子井戸構造とされて半導体レーザが形成されることにより、より一層高出力のLDとなる。

【0013】

本発明の半導体発光素子の製法は、サファイア基板上に低温で $Al_2O_3$ 膜を堆積し、ついで該サファイア基板を結晶成長し得る温度に上昇してからZnO系化合物半導体からなり、第1導電形層および第2導電形層を含み発光層を形成する発光層形成部を成長することを特徴とする。

【0014】

このように、まず低温で $Al_2O_3$ 膜を成膜し、その後結晶成長の高温にすることにより、 $Al_2O_3$ 膜を成膜する低温では結晶成長をしないため、サファイア基板の表面状態に拘らず全面に均一に成膜され、その後のZnO系化合物半導体を成長するため温度を結晶成長の温度に上昇させることにより、 $Al_2O_3$ 膜の少なくとも表面側が結晶化し、表面に満遍なく初期の結晶核を生成させやすいため好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

つぎに、図面を参照しながら本発明の半導体発光素子およびその製法について説明をする。

【0016】

本発明による半導体発光素子は、図1にその一実施形態であるLEDチップの断面説明図が示されるように、サファイア基板1上に $Al_2O_3$ 膜からなるバッファ層2が設けられている。そして、そのバッファ層2上にZnO系化合物半導体からなり、少なくともn形層（n形クラッド層4）とp形層（p形クラッド層6）とを含み発光層（活性層5）を形成する発光層形成部10が設けられている。

【0017】

緩衝層2は、 $Al_2O_3$ 膜をスパッタ装置、真空蒸着、またはMBE（分子線

エピタキシー ; Molecula Beam Epitaxy ) の方法により  $500 \sim 2000 \text{ \AA}$  程度、好ましくは  $1000 \text{ \AA}$  程度の厚さに形成されている。MBE装置で行うことが、つぎの  $\text{ZnO}$  系化合物半導体層を結晶成長させる装置と連続して同じ成長装置で成長を行うことができるため、とくに好ましい。この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の成膜は、後述するように、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$  程度の低温で成膜し、その後に、たとえば MBE 装置により  $800^\circ\text{C}$  程度の高温で  $20 \sim 40$  分程度のアニール処理を行うことにより結晶化をすることが、サファイア基板 1 の表面状態に拘らず、均一な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を成膜することができ、初期の結晶核を生成しやすいため好ましい。この緩衝層 2 は、基板 1 がサファイアのような絶縁性基板であればノンドープでも、他の導電形でもよい。

## 【0018】

発光層形成部 10 は、図 1 に示される例では、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 \leq x < 1$ 、たとえば  $x = 0.08$ ) からなる活性層 5 を  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  ( $0 \leq y < 1$ 、たとえば  $y = 0.15$ ) からなる n 形と p 形のクラッド層 4、6 で挟持したダブルヘテロ接合構造を有している。活性層 5 は、キャリアの再結合により発光させる層で、そのバンドギャップ (エネルギー) により発光する光の波長が定まり、発光させる光の波長に応じたバンドギャップの材料が使用され、たとえばバルク活性層で  $0.1 \mu\text{m}$  程度の厚さに形成されている。この  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  は、その  $x$  の値が大きくなるほどバンドギャップが小さくなり、Cd の少ない混晶比でバンドギャップを小さくすることができる。前述の  $400 \sim 430 \text{ nm}$  程度の波長の光を発光させるためには、 $0.02 \sim 0.2$  程度が好ましく、さらに好ましくは  $0.06 \sim 0.1$  程度である。なお、活性層 5 は、非発光再結合中心の形成を避けるため、ノンドープであることが好ましい。n 形および p 形クラッド層 4、6 は、活性層 5 よりバンドギャップが大きく、キャリアを活性層 5 内に有効に閉じ込める効果を有するように形成される。この n 形クラッド層 4 および p 形クラッド層 6 は、それぞれたとえば  $2 \mu\text{m}$  程度の厚さに設けられる。

## 【0019】

p 形クラッド層 6 上には、 $\text{ZnO}$  からなる p 形コンタクト層 7 が  $1 \mu\text{m}$  程度設けられ、その表面にたとえば  $\text{Ni}/\text{Al}$  または  $\text{Ni}/\text{Au}$  などの積層体からなる



p側電極8が、積層された半導体層3～7の一部がエッチングにより除去されて露出するn形コンタクト層3にTi/AlまたはTi/Auなどの積層体からなるn側電極が、それぞれ真空蒸着とパターニングまたはリフトオフ法などにより形成されている。

#### 【0020】

このLEDを製造するには、たとえばスパッタ装置内にサファイア基板1をセッティングし、基板温度を100～200℃程度にして、スパッタさせることにより、1000Å程度 $Al_2O_3$ 膜を成膜する。MBE装置を用いてAlセルからAlを飛ばしながら、プラズマ励起酸素ガスを導入することにより $Al_2O_3$ 膜を成膜してもよい。その後、たとえばMBE装置内にサファイア基板1を入れて、800℃程度に基板温度を上昇させて、20～40分程度アニール処理をする。

#### 【0021】

その後、MBE装置により、成長させる半導体層の構成元素、たとえばZn、Mg、Cdなどをセルから飛ばしながら成長させる。なお、n形半導体層にする場合、Alを飛ばすことによりドーピングし、p形にする場合は、 $N_2$ ガスを導入し、マイクロ波によりプラズマ化し、プラズマ励起チッ素として成長する半導体層内にドーピングする。

#### 【0022】

この方法により、n形コンタクト層3、発光層形成部10およびp形コンタクト層7を成長した後、積層した半導体層の一部をRIE法などによりエッチングしてn形コンタクト層3を露出させる。その後、基板1の裏面を研磨し、100μm程度の厚さとし、p形コンタクト層7の表面にNi/Auなどからなるp側電極8を、エッチングにより露出したn形コンタクト層3の表面にTi/Auなどからなるn側電極9を、それぞれたとえばリフトオフ法による真空蒸着などにより形成する。その後ウェハからチップ化することにより、図1に示されるLEDチップが得られる。

#### 【0023】

前述の例は、LEDの例であったが、LDであっても同様である。この場合、

発光層形成部10が若干異なり、たとえば活性層5はノンドープの $\text{Cd}_{0.03}\text{Zn}_{0.97}\text{O}$ / $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ からなるバリア層とウェル層とをそれぞれ50Åおよび40Åずつ交互に2～5層ずつ積層した多重量子井戸構造により形成することが好ましい。また、活性層5が薄く十分に光を活性層5内に閉じ込められない場合には、たとえば $\text{ZnO}$ からなる光ガイド層が活性層の両側に設けられる。また、p側電極8をストライプ状にパターニングしたり、半導体層の上部をメサ型形状にエッチングしたり、電流狭窄層を埋め込むことにより、電流注入領域を画定する構造に形成される。電流狭窄層を形成する構造の例を図2に示す。

## 【0024】

図2に示されるSAS型構造のLDチップを製造するには、前述と同様に基板1上に緩衝層2を $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜で形成し、n形コンタクト層3、n形 $\text{ZnO}$ からなる $0.05\mu\text{m}$ 程度のn形光ガイド層14、前述の多重量子井戸構造の活性層15、p形 $\text{ZnO}$ からなる $0.05\mu\text{m}$ 程度のp形光ガイド層16、p形クラッド層6を順次積層した後に、たとえばn形 $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ からなる電流狭窄層17を $0.4\mu\text{m}$ 程度成長させる。そして、一旦結晶成長装置からウェハを取り出し、表面にレジスト膜を設けてストライプ状にパターニングをし、 $\text{NaOH}$ などのアルカリ溶液により電流狭窄層17をストライプ状にエッチングして、ストライプ溝18を形成する。その後、再度MOCVD装置にウェハを戻し、p形 $\text{ZnO}$ からなるp形コンタクト層7を前述の例と同様に成長する。その後は、前述の各例と同様にp側電極8およびn側電極9を形成し、チップ化することにより図2に示される構造のLDチップが得られる。

## 【0025】

従来のチップ化ガリウム系化合物半導体を用いた青色系の積層構造では、化学薬品に対して安定であり、この例のように積層した半導体層をエッチングしてストライプ溝を形成することができなかったため、活性層の近くまで電流経路を十分に集中させることができなかったが、本発明によれば、ウェットエッチングをできる $\text{ZnO}$ 系化合物半導体を結晶性よく成長することができるようになったため、このようなストライプ溝18を形成した電流狭窄層17を半導体層の中に作り込むことができる。

## 【0026】

本発明によれば、サファイア基板上に一旦  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を成膜してから、 $\text{ZnO}$  系化合物半導体を成長しているため、機械研磨されたサファイア基板の表面と異なり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の表面全面に初期の結晶核が満遍なく形成され、その上に成長する半導体層は、初期の結晶核をシードとして成長するため、結晶粒界が形成されることなく、全面に均一な  $\text{ZnO}$  系化合物半導体層が成長する。その結果、結晶性の非常に優れた  $\text{ZnO}$  系化合物半導体層を成長させることができ、発光特性の優れた LED や LD が得られる。

## 【0027】

なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の成膜を単結晶にならない低温で成膜し、その後に結晶生長の温度に上昇させる（アニール処理する）ことにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が単結晶化することが、最初から高温で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の単結晶層を成長するよりも、優れた結晶層を成長することができる。すなわち、低温で成膜すると、単結晶ではなくアモルファスの状態で成膜するため、サファイア基板の表面が機械研磨および化学エッチングにより完全な結晶面になっていなくても、成膜しやすい。その後アモルファスの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の少なくとも表面側は、高温処理により単結晶化するため、表面の全面に初期核が形成され、全面に均一な結晶層が成長しやすい。しかし、単結晶の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を緩衝層として成長しても、サファイア基板と同じ結晶構造であるため、 $\text{ZnO}$  などの異なる半導体層を直接成長させるより遥かに結晶欠陥のない緩衝層が得られる。

## 【0028】

## 【発明の効果】

本発明によれば、とくに横方向の成長をしにくい  $\text{ZnO}$  系化合物半導体層をサファイア基板上に成長する場合に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を緩衝層として成膜し、成長初期の結晶核を形成しているため、結晶核が緩衝層の全面に満遍なく形成され、結晶性の優れた  $\text{ZnO}$  系の化合物半導体層を成長することができる。その結果、結晶性の優れた半導体層が得られ、発光効率などの発光特性の優れた LED や LD などの半導体発光素子が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の半導体発光素子の一実施形態の断面説明図である。

【図 2】

本発明の半導体発光素子の他の実施形態の斜視説明図である。

【図 3】

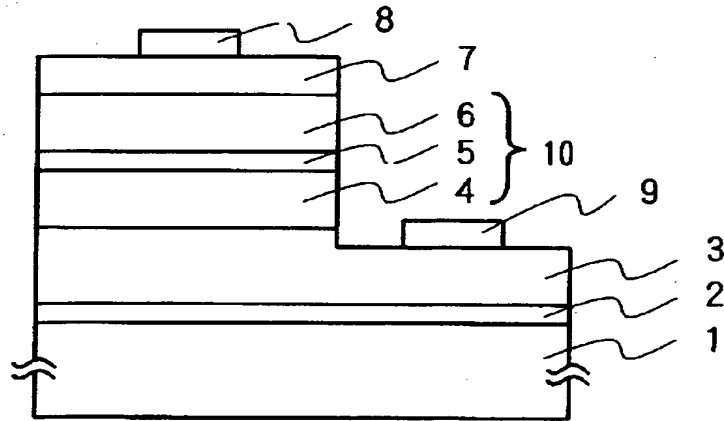
従来の ZnO 系化合物半導体層の成長時の問題を説明する図である。

【符号の説明】

- 1     基板
- 3     n 形コンタクト層
- 4     n 形クラッド層
- 5     活性層
- 6     p 形クラッド層
- 7     p 形コンタクト層
- 10    発光層形成部

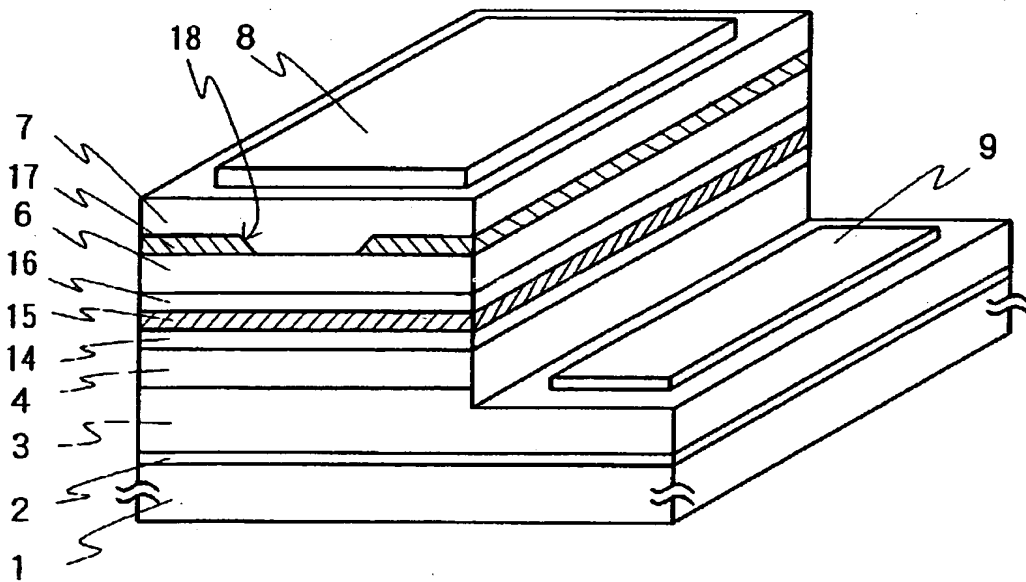
【書類名】 図面

【図 1】



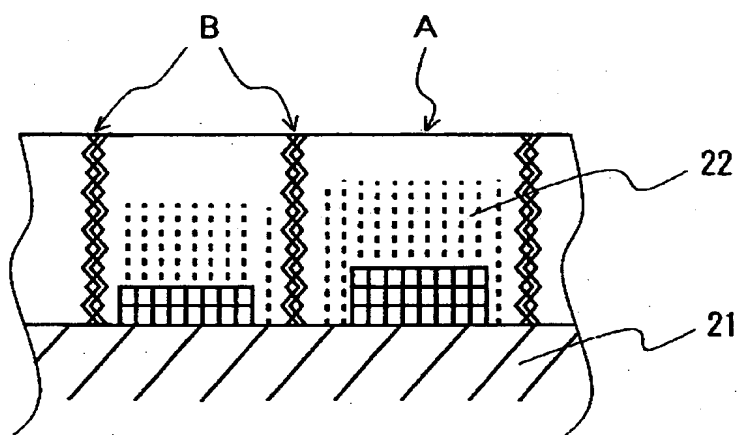
- |            |            |
|------------|------------|
| 1 基板       | 6 p形クラッド層  |
| 3 n形コンタクト層 | 7 p形コンタクト層 |
| 4 n形クラッド層  | 10 発光層形成部  |
| 5 活性層      |            |

【図 2】

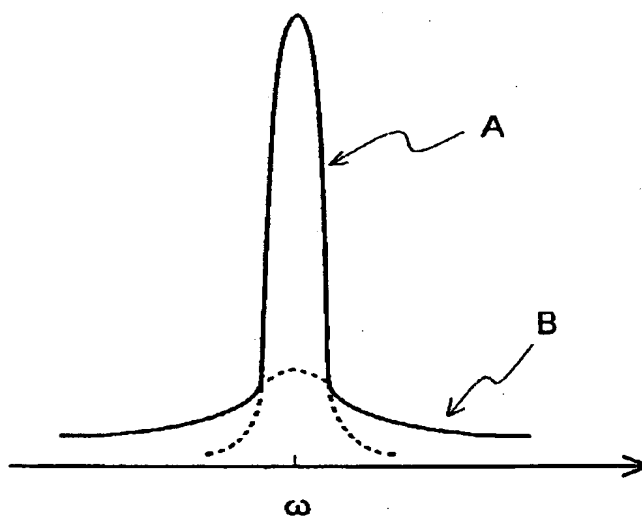


【図 3】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ZnO系の化合物半導体を結晶性の良い半導体層として成長し、ZnO系化合物半導体を用いた半導体発光素子の発光特性を向上させ、かつその半導体発光素子を得るための製法を提供する。

【解決手段】 サファイア基板1上に $Al_2O_3$ 膜からなるバッファ層2が設けられている。そして、そのバッファ層2上にZnO系化合物半導体からなり、少なくともn形層（n形クラッド層4）とp形層（p形クラッド層6）とを含み発光層（活性層5）を形成する発光層形成部10が設けられている。

【選択図】 図1

特平 10-320909

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000116024  
【住所又は居所】 京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地  
【氏名又は名称】 ローム株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100098464  
【住所又は居所】 大阪市淀川区西中島 4 丁目 5 番 1 号 新栄ビル 6 E  
河村特許事務所  
【氏名又は名称】 河村 洸



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000116024]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 京都府京都市右京区西院溝崎町21番地  
氏 名 ローム株式会社

